

SADH
#3
1-29-02

1-821 U.S. PTO
09/896980



대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2001년 제 129 호
Application Number

출원년월일 : 2001년 01월 03일
Date of Application

출원인 : 금호석유화학 주식회사
Applicant(s)



2001 년 05 월 10 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】 특허출원서
【권리구분】 특허
【수신처】 특허청장
【제출일자】 2001.01.03
【발명의 명칭】 말단변성 디엔계 공중합체 및 이를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물
【발명의 영문명칭】 End-modified diene copolymer and Tire tread rubber composition including it
【출원인】
【명칭】 금호석유화학 주식회사
【출원인코드】 1-1998-000303-2
【대리인】
【성명】 김능균
【대리인코드】 9-1998-000109-0
【포괄위임등록번호】 1999-043126-5
【발명자】
【성명의 국문표기】 고영훈
【성명의 영문표기】 K0,Young Hoon
【주민등록번호】 611010-1018722
【우편번호】 305-345
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 세종아파트 103동 1003호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 윤동일
【성명의 영문표기】 Y00N,Dong I I
【주민등록번호】 590925-1550417
【우편번호】 305-345
【주소】 대전광역시 유성구 신성동 152-1 대림두레아파트 101동 306호
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 최대승
【성명의 영문표기】 CH0I,Dai Seung
【주민등록번호】 730220-1482517

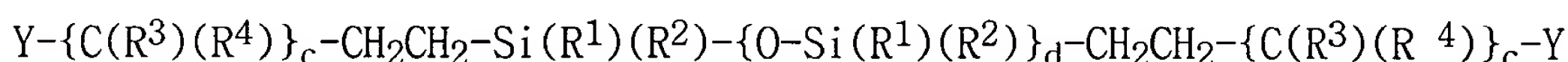
【우편번호】	305-345
【주소】	대전광역시 유성구 신성동 152-1 대림두레아파트 101동 1107호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박정수
【성명의 영문표기】	PARK, Jung Su
【주민등록번호】	730115-1476334
【우편번호】	336-870
【주소】	충청남도 아산시 둔포면 둔포리 413
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 김능균 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	4 면 4,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	9 항 397,000 원
【합계】	430,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 말단 변성 공역디엔 중합체 및 이를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물에 관한 것으로서, 유기 리튬 촉매를 사용하여 중합 개시된 공역 디엔계 단독중합체의 활성말단 또는 하나 이상의 공역디엔 화합물 및 비닐 치환 방향족 화합물의 공중합체의 활성말단에 다음 화학식 1로 표시되는 커플링제를 반응시켜서 만든 고무의 말단이 변성된 중합체와, 여기에 가황제 및 카본블랙, 실리카 등의 무기충진재를 혼합한 타이어 트레드용 고무 조성물로서, 본 발명에 의한 말단변성 디엔계 공중합체를 원료고무 중 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물은 타이어의 물성과 직접적으로 관련 있는 기계적 물성의 향상 뿐만 아니라 구름 저항값과 습윤 미끄럼 저항 값 등을 동시에 향상시킬 수 있다.

【화학식 1】



상기 식에서, Y는 $(X)_a(R)_bSi$ 또는 $(X)_a(R)_bC$ 또는 $(X)_e(R^1)_fBz-X$ 이고; X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로겐 원자이고; R은 메틸, 에틸, 프로필기 등을 포함한 탄소원자수 20이하의 저급 알킬기이며; R^1, R^3, R^4 는 R과 같거나, 수소원자, 할로겐으로 치환된 알킬기, 또는 할로겐으로 치환된 실란기이며; R^2 는 X 또는 R^1 과 같거나, $(X)_g(R^3)_hC-\{C(R^3)(R^4)\}_{c-1}$ 이고; a는 1~3이며, b는 0~2이고, $a + b = 3$ 이며; c는 1~1000; d는 1~50000이고; e와 f는 각각 0~4이며, $e + f = 4$ 이고; g와 h는 각각 0~3이며, $g + h = 3$ 이고; Bz-X는 벤질할로겐이다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

말단변성 디엔계 공중합체 및 이를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물
{End-modified diene copolymer and Tire tread rubber composition including it}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> 본 발명은 말단변성 디엔계 공중합체 및 이를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기리튬 촉매를 사용하여 중합개시된 공역디엔계 단독 중합체의 활성말단 또는 하나 이상의 공역디엔화합물 및 비닐치환 방향족 화합물의 공중합체의 활성말단을 변성시켜 얻어진 가황성 탄성중합체와 이를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물에 관한 것이다.

<2> 최근의 자동차 산업계의 동향을 살펴보면, 천연 자원 절약과 에너지 절약 차원에서 볼 때 경제적인 측면을 고려하지 않을 수 없는 상황에 있다. 또한, 내구성과 안정성 및 연료 절감에 대한 필요성이 끊임없이 요구되고 있으며 그러한 수요를 충족시키고자 하는 노력이 계속 진행되고 있다. 따라서, 오늘날의 자동차용 타이어 기술 개발 목표 중의 하나는 연료 절감과 직접적으로 관련 있는 구름 저항 (rolling resistance) 값을 낮추는데 있다.

<3> 운동상태에 있는 타이어의 고무가 비교적 낮은 주파수 대역에서 규칙적으로 변형될 때, 에너지가 분산되면서 자동차 타이어의 구름저항이 형성된다. 이러한 저항은 운전 중

에 일어나는 에너지의 손실(hysteresis loss)을 줄임으로써 감소시킬 수 있다. 온도 변환 공식인 Williams-Landel-Ferry 식에 근거하여 주파수를 온도에 관한 함수로 바꾼 다음, 50~70 °C 사이 부근의 $\tan \delta$ (hysteresis loss에 대한 손실 함량을 지수화한 값, 동적손실계수) 값을 측정했을 때, 이 값이 바로 구름저항을 나타내는 척도가 된다.

<4> 한편, 안정성과 직접적으로 관련 있는 빗길 표면에서의 타이어의 제동성능을 향상시키기 위해서, 습윤 미끄럼 저항(wet skid resistance)을 높이는 노력도 계속되고 있다. 자동차 타이어는 운전자가 제동을 걸과 동시에 도로의 표면을 미끄러지게 된다. 이 때, 도로의 노면과 직접 맞닿아 있는 타이어의 트레드 부분은 마찰 저항으로 인해 많은 에너지 손실을 입게 된다. 구름저항이 형성되는 주파수 대역에 비해서 상대적으로 높은 주파수 대역의 타이어의 운동에 의해 형성되는 습윤 미끄럼 저항은 0 °C 부근의 $\tan \delta$ 값이 성능을 결정짓는 척도가 된다.

<5> 이렇듯이, 위의 상반된 타이어의 중요한 두 가지 특성을 만족시키기 위하여 에멀전 중합방법에 의한 스티렌/부타디엔 고무, 시스 함량이 높은 부타디엔 고무, 시스 함량이 낮은 부타디엔 고무, 유기리튬을 촉매로 사용하여 중합한 스티렌/부타디엔 고무, 천연 고무, 그리고 시스 함량이 높은 이소프렌 고무 등을 단독으로 혹은 혼합하여 원료 고무로 사용해 왔다. 그러나 이러한 고무는, 위에서 언급한 두 가지 성질인 습윤 미끄럼 저항과 구름저항을 동시에 만족시키기에는 역부족임이 판명되었다.

<6> 특히 낮은 구름 저항값을 얻기 위해서는 낮은 습윤 미끄럼 저항값을 나타내는 시스 함량이 낮은 부타디엔 고무나 천연 고무의 함량을 증가시키고, 카본 블랙과 같은 필러의 양을 줄이거나, 황과 같은 가교제의 양을 증가시켜야 한다.

<7> 그러나, 이러한 방법들은 타이어의 구름 마찰 저항값을 낮추기는 하나, 이와 함께

기계적 물성도 감소시키는 결점을 안고 있다.

- <8> 한편, 높은 습윤 미끌림 저항값을 얻기 위해서는 스티렌 함량이 많은 스티렌/부타디엔 고무(예를 들어 최소한 무게 비로 30% 정도의 스티렌 함량을 말함)나 비닐 함량이 많은 부타디엔 고무(예를 들어 최소한 60 %이상의 비닐 함량을 가리킴)의 양을 증가시키거나, 카본 블랙이나 오일 같은 필러의 양을 증가시켜주어야 한다. 하지만, 이 방법은 구름 저항값을 증가시키는 결점을 안고 있다. 이러한 특성을 개선하기 위해 제안된 기술을 보면, 예를 들어 유기 리튬을 개시제로 사용한 비닐함량을 높인 스티렌 부타디엔 공중합체의 활성말단을 틴테트라클로라이드(SnCl_4)로 커플링하여 타이어 트레드용 고무의 배합시 가공성과 함께 주행저항을 개선한 방법이 제안되어 있다(일본국 특개소 57-87407, 일본국 특개소 58-162605). 그러나 이 방법으로 개선된 타이어는 기존의 타이어의 물성에 비교해 충분히 만족스럽지 못하였다.
- <9> 또한, 테트라클로로 실란 등의 할로겐화 규소화합물을 고분자의 리빙말단과 반응시키는 방법(미국특허 제 3,281,383호, 제 3,244,664호, 제 3,692,874호 및 일본 특개소 54-15994)이 소개되어 있다. 그러나, 이 방법으로 만들어진 고분자는 기계적 강도 및 내마모도가 우수한 반면 가공성이 떨어지며, 더불어 습윤 미끌림 저항값도 저하되는 것으로 나타난다.
- <10> 또한 1,3,5-트리(브로모 메틸)벤젠 등의 멀티할로겐 치환 탄화수소(미국특허 제 3,078,254)를 커플링제로 사용하는 예도 있으나, 이 경우는 커플링의 효율이 낮고 분자량이 균일하지 못하여 성능이 떨어지는 문제점을 갖고 있다. 그밖에 공역디엔 또는 스티렌류와의 공중합체의 활성말단과 카르보다이미드류를 반응시켜 중합체를 말단 변성시켜 타이어의 특성 중 습윤 미끌림 저항값, 인장강도, 반발탄성, 발열성간의 균형을 개선한

예(한국특허 공고번호 90-6274)가 있다.

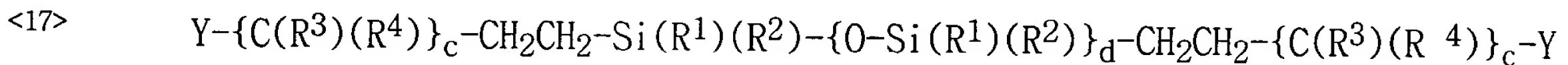
- <11> 또한 유사한 기술로서 고분자의 활성말단을 디글리시딜 아미노기를 함유하는 다관능 화합물로 변형시켜 타이어의 성능을 개선시킨 예(한국특허 공고번호 90-8331)도 있다. 그러나, 상기한 예들은 최근 전천후 타이어를 요구하는 산업계의 소리가 높아짐에 따라 사용되는 고무의 특성 중 주행저항특성, 습윤 미끄럼 저항값 및 내마모성에 대해서 더욱 개량된 고무의 조성물이 요구되어지고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <12> 이에, 본 발명자들은 종래 타이어 트레드용 고무의 문제점을 해결하기 위해 연구노력하던 중, 유기리튬 촉매를 사용하여 중합 개시된 공역디엔계 단독중합체의 활성말단 또는 하나 이상의 공역디엔 화합물 및 비닐 치환 방향족 화합물의 공중합체의 활성말단을 다음 화학식 1로 표시되는 커플링제를 반응시켜서 만든 중합체를 제조하고 이를 무기충진재, 유황 및 가황촉진제 등과 혼합하여 물성을 측정한 결과, 타이어의 기계적 물성 뿐만 아니라 구름저항값, 습윤 미끄럼 저항값을 동시에 향상시킬 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.
- <13> 따라서, 본 발명의 목적은 타이어의 물성과 직접적으로 관련있는 기계적 물성의 향상 뿐만 아니라 구름 저항값과 습윤 미끄럼 저항값을 동시에 향상시킬 수 있는 말단변성 디엔계 공중합체를 제공하는 데 있다.
- <14> 그리고, 본 발명은 상기와 같은 가황성 중합체를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물을 제공하는 데도 그 목적이 있다.

- <15> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 말단변성 디엔계 공중합체는 유기리
~~튤을 중합개시제로 사용하여 활성화된 공역디엔 단독 중합체의 말단 또는 공역 디엔계와~~
 비닐 치환 방향족 화합물과의 공중합체의 활성화된 말단에 다음 화학식 1로 표시되는
 실록산 작용기를 포함한 유기화합물을 반응시켜 얻어진 것임을 그 특징으로 한다.

<16> 화학식 1



- <18> 상기 식에서, Y는 $(X)_a(R)_bSi$ 또는 $(X)_a(R)_bC$ 또는 $(X)_e(R^1)_fBz-X$ 이고; X는 불소,
 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로젠 원자이고; R은 메틸, 에틸, 프로필기 등을 포함
 한 탄소원자수 20이하의 저급 알킬기이며; R^1, R^3, R^4 는 R과 같거나, 수소원자, 할로젠
 으로 치환된 알킬기, 또는 할로젠으로 치환된 실란기이며; R^2 는 X 또는 R^1 과 같거나,
 $(X)_g(R^3)_hC-\{C(R^3)(R^4)\}_{c-1}$ 이고; a는 1~3이며, b는 0~2이고, $a + b = 3$ 이며; c 는
 1~1000; d는 1~50000이고; e와 f는 각각 0~4이며, $e + f = 4$ 이고; g와 h는 각각 0~3
 이며, $g + h = 3$ 이고; Bz-X는 벤질할로젠이다.

- <19> 그리고, 이와같은 가황성 중합체를 적어도 10중량% 이상 포함하는 원료고무 100중
 량부, 무기충진재 10~100중량부, 유황 0.1~5중량부 및 가황촉진제를 포함하는 타이어
 트레드용 고무 조성물에도 그 특징이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <20> 이와같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <21> (1)말단변성 디엔계 공중합체

- <22> 먼저, 본 발명에서 타이어 트레드용 고무의 원료고무로 사용하기 위한 말단변성 디엔계 공중합체는 먼저 유기리튬 개시제를 사용하여 공역디엔 화합물 또는 비닐치환방향족 화합물을 공중합하는 통상의 과정을 거친다.
- <23> 이로써 얻어진 공역 디엔계 단독중합체 및 공역 디엔계와 비닐 치환 방향족 화합물로 이루어진 공중합체 고무는 기준 폴리스티렌에 비교한 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의해 측정할 경우, 초기 중량 평균 분자량 값(Mw)이 1,000~300,000 사이 값을 갖는 중합체들이다.
- <24> 이때, 중합개시제로 사용할 수 있는 유기리튬 개시제의 예로는 적어도 하나 이상의 리튬원자를 결합한 탄화수소계 화합물로서, 구체적인 예로는 에틸 리튬, 프로필 리튬, n-부틸 리튬, sec-부틸 리튬, tert-부틸 리튬, 페닐 리튬, 프로페닐 리튬, 헥실 리튬, 1,4-디리티오-n-부탄, 1,3-디(2-리티오-2-헥실)벤젠 등을 들 수가 있으며, 특히 바람직하게는, n-부틸 리튬, sec-부틸 리튬 등이다.
- <25> 이와같은 유기리튬 개시제는 1종 뿐 아니라 2종 이상의 혼합물로서도 사용된다. 유기 리튬 촉매의 사용량은, 생성 중합체의 목표 분자량에 따라 변량하여 사용하지만 통상, 단량체 100g당 0.1~5mmole, 바람직하게는 0.3~4mmole을 사용하는 것이 좋다.
- <26> 본 발명에 있어서 중합에 사용되는 탄화수소 용매로서는, n-부탄, iso-펜탄, n-헥산, n-헵탄, iso-옥탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄, 벤젠, 톨루엔 등을 들 수 있으며, 특히 바람직하게는 n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산 등이다. 통상 이는 단량체 1중량부당, 1~20 중량부의 양으로 사용된다.
- <27> 상기한 공역디엔계 단독중합체 및 공역디엔계 화합물과 비닐 치환 방향족 화합물로

이루어진 공중합체의 경우, 공역디엔 화합물로는 이소프렌 및 1,3-부타디엔 중에서 선택된 화합물을 사용할 수 있고, 비닐 치환 방향족 화합물로는 스티렌 및 알파 메틸 스티렌 중에서 선택된 화합물을 사용할 수 있다.

- <28> 이와같은 공역디엔계 단독중합체 및 공역디엔계 화합물과 비닐 치환 방향족 화합물로 이루어진 공중합체의 경우 공역디엔 단량체는 10~100중량%를 사용할 수 있고, 비닐 치환 방향족 단량체는 0~90중량%로 사용할 수 있다.
- <29> 이와같은 조성으로 얻어진 공역디엔계 단독중합체나 공역디엔계 화합물과 비닐치환 방향족 화합물의 공중합체의 말단을 변성시키는 바, 이때 사용되는 커플링제는 상기 화학식 1로 표시되는 실록산 작용기를 포함한 유기화합물이다.
- <30> 이와같은 커플링제를 사용하여 변성시킨 고분자의 분자량은 1,000~1,200,000 사이의 중량 평균 분자량 값을 갖는다.
- <31> 말단변성된 본 발명의 스티렌-부타디엔 공중합고무의 결합 스티렌량은 5~45 중량% 범위가 바람직하다. 그 함량이 45중량% 보다 크면 발열이 커져서 반발탄성이 감소하며, 반면 5중량% 미만이면 인장강도 등 기계적 물성이 저하되어 바람직하지 못하다.
- <32> 또한 중합체의 무늬점도(ML_{1+4} , 100℃)는 커플링 전의 중합체로서는 10~100이 적당하며, 더 바람직하게는 20~80이 적절하다. 커플링 반응 후의 무늬점도는 40~200으로서 커플링 반응 후의 무늬 점도가 40미만이면, 인장강도, 발열성, 반발탄성 등이 저하하며, 무늬점도가 200 초과면 가공성이 저하하여 적절치 못하다.
- <33> 본 발명에서, 위에 언급된 공역디엔과 비닐 치환 방향족 화합물로 이루어진 공중합체의 비닐 함량은 공역디엔 대비 20~90몰% 사이의 양을 가지고, 또한 비닐 치환 방향족

화합물 함량이 45중량%를 넘지 않으며, 각 공역디엔과 비닐 치환 방향족 화합물로 이루어진 공중합체 말단마다 앞서 언급한 작용기 그룹이 적어도 사용된 개시제의 몰수 대비 하여 0.05몰 당량 이상을 함유하고 있다.

<34> 다시말해, 상기 화학식 1로 표시되는 커플링제의 사용량은 유기리튬 개시제 1몰에 대하여 0.05몰 이상인 것이 바람직하다.

<35> (2)타이어 트레드용 고무 조성물

<36> 상기에서 얻어진 말단변성 디엔계 공중합체를 타이어 트레드용 고무 조성물로 적용하는 데 있어서, 원료고무로서 단독으로 사용하거나 기 사용되어온 여타의 고무와 혼용할 수 있다. 혼용시에는 원료고무 중 10중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 이상 되도록 말단 변성 디엔계 공중합체를 혼용하는 것이 구름 저항값의 개선이나 습윤 미끄럼 저항 등에 있어서 바람직하다.

<37> 이와같은 원료고무 100중량부에 통상의 타이어 트레드용 무기충진재, 가황제 및 가황촉진제 등을 포함하는 바, 무기충진재로는 실리카나 카본블랙을 들 수 있다.

<38> 무기충진재의 함량은 원료고무 100중량부에 대하여 10~100중량부인 것이 바람직한 바, 만일 그 함량이 원료고무 100중량부에 대하여 10중량부 미만이면 고무에 대한 보강 효과가 없어 고무조성물의 기계적 물성이 향상되지 않고 100중량부를 초과하면 고무와의 혼화성이 저하하여 균일한 배합물성이 나타나기 힘들다.

<39> 그리고, 유황은 원료고무 100중량부에 대하여 0.1~5중량부로 함유되는 바, 만일 그 함량이 원료고무 100중량부에 대하여 0.1중량부 미만이면 가교효과를 기대할 수 없어 기계적 물성을 향상시킬 수 없으며, 5중량부를 초과하면 가교물의 탄성을 상실하게 되어

고무로서의 특성을 기대할 수 없다.

<40> 그리고, 가황촉진제를 포함하며, 필요에 따라 여타의 고무 배합제를 포함할 수 있음은 물론이다.

<41> 이러한 디엔계 중합체는 타이어의 트레드용으로 사용되는 방법으로서 단독 또는 다른 고무와의 블렌드에 의해 카본 블랙, 실리카, 가황제 등과 배합되어 가황된다.

<42> 이와같이 얻어진 타이어 트레드 고무의 특성을 살펴보면 습윤 미끄럼 저항의 향상과 더불어 구름 저항값이 개선되며, 구름 저항과 습윤 미끄럼 저항값을 적절히 조화시키면서도 인장 강도 값 등의 여타 기계적 물성도 동시에 향상되는 결과를 보였다.

<43> 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 상세하게 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

<44> 실시예 1: 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조

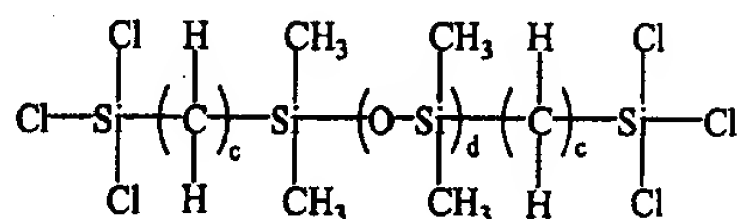
<45> 5 리터의 스테인레스 스틸 중합 반응기를 세척 및 건조 후에 건조한 질소로 환류시켰다. 그 후에, 300g의 1,3-부타디엔, 100g의 스티렌, 2400g의 시클로헥산 용매, 테트라하이드로퓨란(THF) 5g 및 n-부틸리튬(2몰농도 시클로헥산 용액) 1.6 ml을 반응 용기에 주입하였다.

<46> 중합의 시작은 40 °C에서 행하여, 이후 1시간 동안 반응물을 교반시켰다. 중합을 중지하기 이전에, 다음 화학식 2로 표시되는 폴리 실록산 화합물들 중 실록산 단위의 평균길이가 13이고($d=13$), $c=2$ 인 화합물을 선택하여 상기 n-부틸리튬 1몰 당 0.09 몰에 해당하는 양만큼 주입하였다.

<47> 혼합 반응물을 약 30분간 더 교반시킨 후 연이어서 중합체 용액에 개시제의 몰수 대비 과량의 2,6-디-*t*-부틸-*p*-크레졸(15 w/w% 시클로헥산 용액)을 주입하여 반응을 정지시켰다. 중합체를 60 °C의 감압된 상태에서 24시간 동안 건조시킴으로써, 중합체 말단에 관능기를 도입한 스티렌/부타디엔 공중합체를 얻었다.

<48> 얻어진 고무의 무늬값을 무늬점도계로 측정하여, $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 76을 얻었다. 결합 스티렌 함량과 부타디엔의 비닐 함량은 1H -NMR 기기를 이용하여 측정하였으며, 그 결과 결합 스티렌량은 25중량%, 부타디엔의 비닐 함량은 40% 이다.

<49> 【화학식 2】



<50> 실시예 2: 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조

<51> 상기 실시예 1과 동일한 조성 및 방법으로 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하되, 다만 커플링제로서 상기 화학식 2 중 실록산 단위의 평균길이가 7($d=7$)이고, $c=2$ 인 화합물을 커플링제로 사용하였다.

<52> 얻어진 고무의 미세구조 및 무늬값은 다음 표 1에 요약하였다.

<53> 비교예 1: 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조

<54> 5 리터의 스테인레스 스틸 중합 반응기를 세척 및 건조 후에 건조한 질소로 환류시켰다. 그 후에, 295g의 1,3-부타디엔, 100g의 스티렌, 2400g의 시클로헥산 용매, 테트라하이드로퓨란(THF) 5g 및 *n*-부틸리튬(2몰농도 시클로헥산 용액) 1.6 ml을 반응 용기에

주입하였다.

<55> 중합의 시작은 40℃에서 행하여, 이후 1시간 동안 반응물을 교반시켰다. 1시간 동안 중합 후 5g의 1,3-부타디엔을 추가로 가한 후 중합을 중지하기 이전에 SnCl₄를 n-부틸리튬 1몰에 대해 0.15 몰을 넣은 후, 다시 30분 가량 반응을 진행시킨 다음, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(15 w/w% 시클로헥산 용액)을 주입하여 반응을 완전히 정지시킨 화합물을 합성하였다.

<56> 실시예 3~4: 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조

<57> 실시예 3~4는 상기 실시예 1~2와 같은 제조 과정을 거쳐 스티렌/부타디엔 고무를 제조하였다. 단, 300g의 1,3-부타디엔, 80g의 스티렌, 2280g의 시클로헥산 용매, 테트라하이드로퓨란(THF) 45g 및 n-부틸리튬(2몰농도 시클로헥산 용액) 2.2 ml을 사용하여 중합을 실시하였다. 중합의 시작은 상기 실시예 1~2보다 약간 낮은 온도인 35℃에서 행하였다. 반응이 종결된 후, 중합체를 60℃의 감압된 상태에서 24시간 동안 건조시킴으로써, 중합체 말단에 관능기를 도입한 스티렌/부타디엔 공중합체를 얻었다.

<58> 이렇게 얻어진 고무의 무니점도를 무니점도계로 측정하여, ML₁₊₄(100℃) 51을 얻었다. 결합 스티렌 함량과 부타디엔의 비닐 함량은 ¹H-NMR 기기를 이용하여 측정하였는바, 공히 결합 스티렌량은 21중량%, 부타디엔의 비닐 함량은 63%이다.

<59> 상기 화학식 2의 폴리실록산을 도입하여 제조된 고무의 미세구조 및 무니값을 다음 표 1에 정리하였다. 중합체의 미세구조는 ¹H-NMR 기기를 이용하여 측정을 하였다.

<60> 비교예 2

<61> 5 리터의 스테인레스 스틸 중합 반응기를 세척 및 건조 후에 건조한 질소로 환류시켰다. 그 후에, 295g의 1,3-부타디엔, 100g의 스티렌, 2400g의 시클로헥산 용매, 테트라하이드로퓨란(THF) 45g 및 n-부틸리튬(2몰농도 시클로헥산 용액) 2.2 ml을 반응 용기에 주입하였다.

<62> 중합의 시작은 40 °C 에서 행하여, 이후 1시간 동안 반응물을 교반시켰다. 1시간 동안 중합 후 5g의 1,3-부타디엔을 추가로 가한 후 중합을 중지하기 이전에 SnCl₄를 n-부틸리튬 1몰에 대해 0.15 몰을 넣은 후, 다시 30분 가량 반응을 진행시킨 다음, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(15 w/w% 시클로헥산 용액)을 주입하여 반응을 완전히 정지시킨 화합물을 합성하였다.

<63> 【표 1】

고무	실시예				비교예	
	1	2	3	4	1	2
결합스티렌함량 (중량부, %)	25	25	21	21	25	21
커플링제	화학식 2 (실록산 길이=13)	화학식 2 (실록산 길이=7)	화학식 2 (실록산 길이=13)	화학식 2 (실록산 길이=7)	SnCl ₄	SnCl ₄
커플링전 중량평균 분자량 ($\times 10^4$)	15	15	10	10	15	10
비닐 함량 (몰, %)	40	40	63	63	40	63
분자량분포	2.9	2.7	2.7	2.8	2.8	2.7
커플링후 중량평균 분자량 ($\times 10^4$)	52	51	34	35	48	33

<64> 실시예 5~8 및 비교예 3~4: 타이어 트레드용 고무의 제조

<65> 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~2에 따라 얻어진 디엔계 공중합체를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성은 다음 표 2와 같다.

<66> 상기 표 1에 열거한 배합 전 고무들을 250ml 브라벤더 형태의 혼합기를 이용하여 원하는 조성의 시편을 제작하였다. 황과 가황 촉진제는 고무 조성의 최적 조건을 이룰 수 있는 양만큼 사용하였다. 각각의 고무 조성은 145 ℃ 에서 10분내지 30분 동안 가황 공정을 거쳤으며, 이를 통하여 최종 테스트용 샘플을 만들었다.

<67> 【표 2】

	중량부
고무 중합체	100
파라핀 오일	20
실리카	60
커플링제	4.8
아연 산화물	3
스테아린 산	2
산화방지제	1
황	1.5
가황 촉진제	3.3

<68> 상기와 같은 타이어 트레드용 고무 조성의 가황된 후의 측정된 특성들을 다음 표 3에 나타내었다.

<69> 여기서, 인장 강도에 관한 특성은 JIS-K-6301에 따라 측정되었다. 구름 저항 및 습윤 미끄럼 저항에 관한 특성은 DMA에 의해 측정된 값을 비교예와 직접 비교하여 나타내었다. 구름저항은 60 ℃ 에서 측정된 값을 사용하였고 습윤 미끄럼 저항은 0℃에서 측정된 값을 인용하였다.

<70>

【표 3】

타이어 트레드용 고무	실시예				비교예	
	5	6	7	8	3	4
디엔계 공중합체	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
배합전 무늬점도 ($ML_{1+4}, 100^{\circ}C$)	76	75	51	52	74	52
배합후 무늬점도 ($ML_{1+4}, 100^{\circ}C$)	85	81	60	61	60	43
롤 가공성	우수	우수	우수	우수	우수	우수
인장 강도 (kgf/cm^2)	152	149	128	126	130	110
300% 모듈러스 (kgf/cm^2)	152	149	125	120	126	107
신율(Elongation, %)	320	320	310	320	310	310
습윤 미끌림 저항 ($\tan \delta, 0^{\circ}C$)	0.168	0.159	0.289	0.281	0.140	0.271
구름 저항 ($\tan \delta, 60^{\circ}C$)	0.0689	0.0687	0.0897	0.0896	0.0729	0.0933

<71> 상기 표 3의 결과로부터, 본 발명에 따른 실록산 작용기를 갖는 유기화합물로 말단이 변성된 고무를 사용한 경우 종래의 틸테트라클로라이드로 변성된 고무를 사용한 것에 비하여 인장 강도, 습윤 미끌림 저항 및 구름 저항값이 향상되었음을 알 수 있다. 특히, 습윤 미끌림 저항 및 구름 저항 부분에서의 향상이 두드러진다. 참고적으로, 습윤 미끌림 저항의 척도인 $0^{\circ}C$ 부근의 $\tan \delta$ 값은 높을수록 더 우수한 성능을 나타내며, $60^{\circ}C$ 부근의 $\tan \delta$ 값으로 나타나는 구름저항은 $\tan \delta$ 값이 낮을수록 향상된 성능을 나타낸다.

<72> 비교예 4의 경우는 습윤미끌림 저항은 우수하나 구름저항은 떨어진다.

<73> 실시예 9: 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조

<74> 5 리터의 스테인레스 스틸 중합 반응기를 세척 및 건조 후에 건조한 질소로 환류시켰다. 그 후에, 300g의 1,3-부타디엔, 150g의 스티렌, 2,250g의 시클로헥산 용매, 테트라 하이드로퓨란(THF) 5g 및 n-부틸리튬(2몰농도 시클로헥산을 용매로 씬) 1.2ml을 사용

하였다.

<75> 중합의 시작은 35℃에서 행하여, 이후 약 1시간 동안 반응물을 교반시켰다. 중합을 중지하기 이전에, 상기 화학식 2로 표시되는 폴리실록산 화합물들 중 실록산 단위의 평균길이가 20($d=20$)이고, $c=3$ 인 화합물을 선택하여 중합개시제로 사용된 n -부틸리튬 1몰 당 0.13 몰에 해당하는 양만큼 주입하였다.

<76> 혼합 반응물을 약 30~40 분간 더 교반시킨 후 연이어서 중합체 용액에 과량의 2,6-디- t -부틸- p -크레졸(15 w/w% 시클로헥산 용액)을 주입하여 반응을 정지시켰다. 중합체를 감압된 상태에서 건조시켜서 중합체 말단에 관능기를 도입한 고체상태의 스티렌/부타디엔 공중합체를 얻었다. 얻어진 고무의 무늬값을 무늬점도계로 측정하여, $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$ 129를 얻었다. 결합 스티렌량은 30중량%, 부타디엔의 비닐 함량은 40%이다.

<77> 실시에 10: 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조

<78> 상기 실시에 9와 동일한 방법 및 조성으로 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체를 제조하되, 다만 커플링제로서 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 중 실록산 단위의 평균길이가 7($d=7$), $c=3$ 인 화합물을 커플링제를 사용하였다. 제조된 고무의 미세구조 및 무늬값을 다음 표 4에 나타내었다.

<79> 중합체의 미세구조는 1H -NMR 기기를 이용하여 측정을 하였다.

<80> 비교예 5: 말단변성 스티렌-부타디엔 공중합체의 제조

<81> 5 리터의 스테인레스 스틸 중합 반응기를 세척 및 건조 후에 건조한 질소로 환류시

켰다. 그 후에, 295g의 1,3-부타디엔, 100g의 스티렌, 2,400g의 시클로헥산 용매, 테트라 하이드로퓨란(THF) 5g 및 n-부틸리튬(2몰농도 시클로헥산 용액) 1.2 ml을 반응 용기에 주입하였다.

<82> 중합의 시작은 40℃에서 행하여, 이후 1시간 동안 반응물을 교반시켰다. 1시간동안 중합 후 5g의 1,3-부타디엔을 추가로 가한 후 중합을 중지하기 이전에 SnCl_4 를 n-부틸리튬 1몰에 대해 0.15몰을 넣은 후, 다시 30분 가량 반응을 진행시킨 다음, 2,6-디-t-부틸-p-크레졸(15 w/w% 시클로헥산 용액)을 주입하여 반응을 완전히 정지시킨 화합물을 합성하였다. 제조된 고무의 미세구조 및 무늬값은 다음 표 4에 요약하였다. 중합체의 미세구조는 $^1\text{H-NMR}$ 기기를 이용하여 측정을 하였다.

<83> 【표 4】

고무	실시예 9	실시예 10	비교예 5
스티렌함량 (중량부, %)	30	30	30
커플링제	화학식 2 (d=20)	화학식 2 (d=7)	SnCl_4
비닐 함량(몰, %)	40	40	40
무늬점도(ML_{1+4} , 100℃)	128	129	127
커플링전 중량평균분자량 ($\times 10^4$)	18.7	19	19
분자량분포	2.8	2.6	2.4
커플링후 중량평균분자량 ($\times 10^4$)	75	80	79
평가 시료	G	H	I

<84> 실시예 11~12 및 비교예 6: 타이어 트레드용 고무의 제조

<85> 상기 실시예 9~10 및 비교예 5에 따라 얻어진 디엔 공중합체를 포함하는 타이어 트레드용 고무 배합용 화합물들을 다음 표 5에 나타내었다.

<86> 다음 표 5의 실리카, 오일 및 기타 화합물을 함유하는 배합의 조성물을 얻고, 가공

성 및 가황물 물성을 평가하여 그 결과를 다음 표 6에 나타내었다.

<87> 【표 5】

	중량부
고무 중합체	100
파라핀 오일	37
실리카	64
커플링제	4.6
아연 산화물	5
스테아린 산	2
산화방지제	1
황	1.5
가황 촉진제	2.9

<88> 상기 고무 조성의 가황된 후의 측정된 특성들을 다음 표 6에 나타내었다. 여기서, 인장 강도에 관한 특성은 JIS-K-6301에 따라 측정되었다. 구름 저항 및 습윤 미끌림 저항에 관한 특성은 DMA에 의해 측정된 값을 비교예와 직접 비교하여 나타내었다. 구름저항은 60 ℃ 에서 측정된 값을 사용하였고 습윤 미끌림 저항은 0 ℃ 에서 측정된 값을 인용하였다.

<89> 【표 6】

타이어 트레드용 고무	실시예 11	실시예 12	비교예 6
디엔계 공중합체	실시예 9	실시예 10	비교예 5
배합전 무늬값 ($ML_{1+4}, 100^{\circ}C$)	128	129	127
배합후 무늬값 ($ML_{1+4}, 100^{\circ}C$)	109.2	110	91
롤 가공성	양호	양호	양호
인장강도 (kgf/cm^2)	163	157	145
300% 모듈러스 (kgf/cm^2)	111	109	95
신율(Elongation, %)	411	409	400
습윤 미끌림 저항 ($\tan \delta, 0^{\circ}C$)	0.584	0.545	0.511
구름 저항 ($\tan \delta, 60^{\circ}C$)	0.116	0.121	0.135

<90> 상기 표 6의 결과로부터, 본 발명에 따라 말단이 유기실록산 화합물로 변성된 디엔

계 공중합체를 포함하는 타이어 트레드용 고무는 인장 강도, 습윤 미끌림 저항 및 구름 저항값이 비교예의 것보다 향상되었음을 알 수 있다. 특히, 습윤 미끌림 저항 및 구름 저항 부분에서의 향상이 두드러진다.

【발명의 효과】

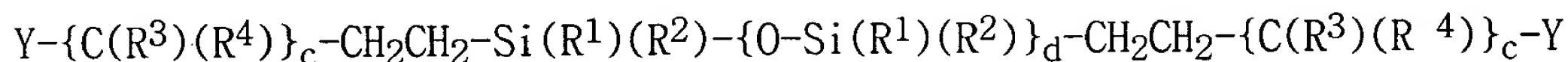
- <91> 이상에서 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 유기리튬 촉매를 사용하여 개시된 공역디엔 단독중합체의 활성말단 및 하나이상의 공역디엔계 화합물과 비닐 치환 방향족 화합물로 이루어진 공중합체의 말단을 실록산 작용기를 포함한 화합물에 의하여 변성시키고 이렇게 변성된 고무를 타이어 트레드용 첨가물들과 함께 배합 가공하여 고무의 조성물을 제조하였을 때 인장 강도와 같은 기계적 물성이 획기적으로 개량되고, 특히 안정성과 직접적으로 관련 있는 빗길 표면에서의 타이어의 제동성능을 나타내는 습윤 미끌림 저항값이 높아지고 연료 절감과 직접적으로 관련있는 구름 저항값이 낮아지는 등의 뛰어난 효과를 동시에 얻을 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

비극성 용매의 존재 하에 유기리튬 개시제로 중합된 공역디엔 단독 중합체 또는 하나 이상의 공역디엔 화합물과 비닐 치환 방향족 화합물로 이루어진 공중합체의 활성화된 말단을 다음 화학식 1로 표시되는 폴리 실록산계의 화합물 중에서 선택된 적어도 하나의 화합물로 변형시킨 디엔계 공중합체.

화학식 1



상기 식에서, Y는 $(X)_a(R)_bSi$ 또는 $(X)_a(R)_bC$ 또는 $(X)_e(R^1)_fBz-X$ 이고; X는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드와 같은 할로젠 원자이고; R은 메틸, 에틸, 프로필기 등을 포함한 탄소원자수 20이하의 저급 알킬기이며; R^1 , R^3 , R^4 는 R과 같거나, 수소원자, 할로젠으로 치환된 알킬기, 또는 할로젠으로 치환된 실란기이며; R^2 는 X 또는 R^1 과 같거나, $(X)_g(R^3)_hC-\{C(R^3)(R^4)\}_{c-1}$ 이고; a는 1~3이며, b는 0~2이고, $a + b = 3$ 이며; c는 1~1000; d는 1~50000이고; e와 f는 각각 0~4이며, $e + f = 4$ 이고; g와 h는 각각 0~3이며, $g + h = 3$ 이고; Bz-X는 벤질할로젠이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 유기리튬 개시제는 에틸 리튬, 프로필 리튬, n-부틸리튬, sec-부틸리튬, tert-부틸 리튬, 페닐 리튬 및 프로페닐 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택

된 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 말단변성 디엔계 공중합체.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 유기리튬 개시제 1몰에 대하여 0.1몰 이상 사용하는 것을 특징으로 하는 말단변성 디엔계 공중합체.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 공역디엔 단독중합체 또는 하나 이상의 공역디엔과 비닐치환 방향족 단량체로 이루어진 공중합체는 공역디엔 단량체 10~100중량%와 비닐치환 방향족 단량체 0~90중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 말단변성 디엔계 공중합체.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 공역디엔 화합물의 단독중합체 또는 공중합체의 분자량은 1,000~1,200,000의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 말단변성 디엔계 공중합체.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 공역디엔 화합물은 이소프렌 및 1,3-부타디엔 중에서 선택된 것이고, 비닐치환 방향족 화합물은 스티렌 및 알파메틸 스티렌 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 말단변성 디엔계 공중합체.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 말단변성 디엔계 공중합체는 부타디엔 부분의 비닐 결합이 10~70%이고, 분자량 분포가 1.1~3이며, 무늬점도가 10~200임을 특징으로 하는 말단 변성 디엔계 공중합체.

【청구항 8】

제 1 항의 말단변성 디엔계 공중합체를 적어도 10중량% 이상 포함하는 원료고무 100중량부, 무기충진재 10~100중량부, 유황 0.1~5중량부 및 가황촉진제를 포함하는 타이어 트레드용 고무 조성물.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 무기충진재는 실리카 또는 카본 블랙인 것을 특징으로 하는 타이어 트레드용 고무 조성물.